

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19820110154040

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

# 多分枝聚合物刷的分子动力学和平均场理论的研究

Dendrimer polymer brushes with MD-simulation and  
Mean-Field Theory

崔 伟

指导教师姓名: 吴 晨 旭 教授

Holger Merlitz 教授

专 业 名 称: 理 论 物 理

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014 年 月



## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日



# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日



## 摘要

本文通过分子动力学和平均场理论的方法研究多分枝聚合物刷，对其物理性质有了进一步的认知。我们首先研究了简单的多分枝聚合物刷—星形聚合物刷的分子动力学性质，研究结果发现，用平均场理论方法得到了和分子动力学方法一致的结果，在这里我们应用了空间连续的星形聚合物刷的理论模型，并且以硬球修正的Carnahan-Starling状态方程来解释作用键的有限弹性势，从而得到星形聚合物刷。当体系处在适当的吸附面密度条件下，体系可分成拉伸和收缩的两种状态的结构，可以从拉伸分子链密度分布在分叉点的不连续性，得到在这两种状态链之间存在一个能量壁垒。由于星形聚合物刷密度不是均匀分布的，这导致了体系力分布的变化，因此可以通过向体系中均匀放置纳米粒子，来计算粒子的受力，从而得到体系力的分布，并且同密度分布曲线和负的密度梯度（渗透压）曲线进行比较。通过对星形聚合物刷中自由分子链的计算机模拟，可以得到与标度理论一致的结果，从而更进一步地认识体系中存在的特别的分子链的性质。我们验证了星形聚合物刷中拉伸和收缩分子链不是静止不变的，而是不停地交替运动，并且交替频率关联着体系的开关速率，外界环境对聚合物刷层的作用，可以通过拉伸分子链的弹性张力来计算得到。为了证实平均场理论的普遍适用性，我们还研究了第二代的多分枝聚合物刷，用有限伸展非线性弹性势的理论模型来解释多分枝聚合物刷体系的特性。我们得到对于多分枝聚合物刷单体的平均密度，平均场理论的计算结果和计算机模拟得到的结果非常接近，但是对于刷子的高度，两种方法得到的结果存在几个百分点的偏离。我们还分析了体系中分子链都是处在拉伸状态的情形，得到的结果与体系处在适度的单体密度中分子链保持均匀拉伸状态相一致的结论，并且在低吸附面密度下，体系中局部分子链到拉伸分子链的过度。我们得到的结论和之前自洽场理论的结论存在着差异，主要是由于分析体系中分子的弹性力时所用到的模型不同导致的。这个结论可以用来改善关于聚合物理论模型的数值分析。我们还得到了Alexander-de Gennes 的标度定理依然适用于复杂体系的聚合物，但是随着分叉点和分枝的增多，理论分析和计算机模拟存在一定的偏离。

**关键词：**聚合物刷，多分枝，分子动力学，平均场理论





## Abstract

The MD-simulations and mean-field theory were used to study the dendrimer polymer brushes. Firstly, we study the simple system - starlike polymer brushes with these two methods, and get the same results, by using a semianalytical continuum-space model of starlike polymer brushes. Our approach is based on a modified Carnahan-Starling equation of state for hard spheres, which accounts for finite extensibility of the bonds. Two types of populations coexist in such a brush, one being made of highly stretched polymers and the other one made of stars that are retracted inside the lower brush regions, and a free energy barrier emerges at moderate and high grafting densities, as a result of a density discontinuity at the branching points of the highly stretched starlike molecules. The vertical force profiles of brushes of varying densities are taken with the help of a probe-particle that is gradually moved into the brush, and the results are compared with the density profiles and their negative gradients which generate the local osmotic pressures. Chain expulsion simulations, supported by scaling theory, are conducted to understand the dynamics of individual molecules inside the brushes. We prove that the flip-rates between retracted and extended states, being of relevance for the generation of efficiently switchable, environment-responsive brush layers, are determined by the elastic tension of the stretched molecules. In order to prove the mean-field theory to be suitable for complex systems, we present a simple box-like mean-field theory for second-generation dendrimer polymer brushes in good solvent. A finite extensible nonlinear elastic(FENE) model is implemented to account for the elastic properties of the dendrimers. The mean-field results for monomer concentrations are in close agreement with MD-simulations, while the brush heights differ by a couple of percent. We analyze the stretching scenario of the dendrimers and find a close agreement with the uniform-stretching limit at moderate and high monomer densities, with a partial crossover toward the longest path stretching limit at low densities. This result differs quantitatively from recently published numerical self-consistent-field calculations, a fact that we attribute to different implementations of molecular elasticity in these models. This observation may lead to an improved theoretical modeling of polymers in numerical procedures. We further show that the Alexander-de Gennes scaling-law remains approximately valid, but also identify systematic deviations which increase with the functionality and the number of generations of the dendrimers.

**Key Words:** polymer brushes, dendrimer, Molecular Dynamics, Mean-Field theory



# 目 录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 聚合物发展 .....	1
1.1.1 聚合物简介 .....	1
1.1.2 多分枝聚合物简介 .....	3
1.2 聚合物链的状态 .....	4
1.2.1 理想聚合物链 .....	4
1.3 理想链和真实链的拉伸 .....	14
1.4 理想链和真实链的压缩 .....	17
1.4.1 双轴压缩 .....	17
1.4.2 单轴压缩 .....	19
1.4.3 吸附在基板链的标度计算 .....	20
1.4.4 吸附链的Flory理论 .....	21
1.4.5 邻近效应 .....	22
1.5 多分枝聚合物刷 .....	23
1.5.1 多分枝聚合物刷的发展 .....	23
1.5.2 多分枝聚合物刷的吸附基板的形状 .....	25
1.6 本课题研究背景简介 .....	26

<b>第二章 相关理论介绍.....</b>	<b>29</b>
2.1 Alexander-de Gennes刷子模型 .....	29
2.2 自治场理论 .....	31
2.3 聚合物的模拟方法.....	33
2.3.1 分子动力学.....	33
2.3.2 蒙特卡罗模拟 .....	35
<b>第三章 处在良溶剂中星形聚合物刷的平均场理论模型 .....</b>	<b>37</b>
3.1 平均场模型 .....	37
3.2 模拟的结果 .....	40
3.3 高斯弹性模型的缺陷 .....	42
3.4 本章小结 .....	43
<b>第四章 数值方法证实星形聚合物刷中存在自由能势垒 .....</b>	<b>45</b>
4.1 刷子模型和计算机模拟.....	45
4.2 模拟结果 .....	46
4.2.1 自由链运动的过程 .....	46
4.2.2 体系垂直方向的力的梯度和密度分布 .....	48
4.2.3 分子链到达刷子顶部的平均时间 .....	51
4.2.4 驱动过程中分子链构型的变化 .....	54
4.3 本章小结 .....	58
<b>第五章 多分枝聚合物结构的平均场理论和分子动力学模拟 .....</b>	<b>61</b>
5.1 刷子模型和模拟方法 .....	61

5.2 正确的Alexander-de Gennes标度理论模型 .....	61
5.3 平均场理论 .....	64
5.4 平均场理论和分子动力学模拟对比 .....	69
5.5 本章小节 .....	73
<b>第六章 <math>\theta</math>-溶剂中的星形聚合物刷简要介绍 .....</b>	<b>77</b>
6.1 刷子模型和模拟步骤 .....	77
6.2 结果分析和讨论 .....	77
6.3 星形聚合物刷的双层结构 .....	81
6.4 两种状态分子链的动力学翻转 .....	84
6.5 本章小节 .....	85
<b>第七章 总结与展望 .....</b>	<b>87</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>89</b>
<b>攻读博士学位期间的研究成果 .....</b>	<b>93</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>94</b>



## Content

1. Introduction.....	1
1.1 Advances in polymer science.....	1
1.1.1 Introduction on polymer.....	1
1.1.2 Introduction on dendrimer polymer.....	3
1.2 Structure of polymer chains.....	4
1.2.1 Ideal chains.....	4
1.3 Ideal and Real chains under tension.....	14
1.4 Ideal and Real chains under compression.....	17
1.4.1 Biaxial compression.....	17
1.4.2 Uniaxial compression.....	19
1.4.3 Scaling theory of an adsorbed chain.....	20
1.4.4 Flory theory of an adsorbed chain.....	21
1.4.5 Proximity effects.....	22
1.5 Dendrimer polymer brushes.....	23
1.5.1 Advances in dendrimer polymer brushes.....	23
1.5.2 Dendrimer polymer brushes structure.....	25
1.6 Introduction on history of polymer.....	26
2. Introduction on related theories .....	29
2.1 Alexander-de Gennes Model.....	29
2.2 Self-Consistent-Field Theory.....	31
2.3 Simulation method on polymer.....	33
2.3.1 Molecular Dynamics .....	33
2.3.2 Monte Carlo.....	35
3. Semianalytical Mean-Field Model for Starlike Polymer Brushes in Good Solvent .....	37
3.1 Mean-Field Model.....	37
3.2 Simulation Results.....	40

3.3 Failure of Gaussian Elasticity Models.....	42
3.4 Summary .....	43
4. Numerical evidences for a free energy barrier in Starlike polymer brushes .....	45
4.1 Brush Model and Computer Simulation.....	45
4.2 Simulation Results.....	45
4.2.1 The expulsion process of the free chain.....	46
4.2.2 Vertical force gradients and density profiles.....	48
4.2.3 Average expulsion times.....	51
4.2.4 Conformational changes during the expulsion.....	54
4.3 Summary .....	58
5. The sturcture of dendrimer brushes: Mean-Field theory and MD simulations .....	61
5.1 Brush Model and Simulation.....	61
5.2 Validity of the Alexander-de Gennes scaling model .....	61
5.3 Mean-Field theory.....	64
5.4 Comparison with MD-simulations.....	69
5.5 Summary .....	73
6. Starlike polymer brushes in theta-solvent .....	77
6.1 Brush Model and Simulation.....	77
6.2 Simulation results and discussions.....	77
6.3 Dual-population structure of starlike brushes ....	81
6.4 Flip-rates.....	84



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库